



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЕПЛОВЫХ УСТРОЙСТВ ОТ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.М. Погодаев, **А.Ф. Шиманский**, **Ю.И. Сторожев**,
Я.В. Казанцев, **В.С. Злобин**

**Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, г. Красноярск,
Политехнический институт Сибирского федерального университета, г. Красноярск**

Рассмотрена термодинамика процесса распада сульфата кальция. Предложен адсорбент для очистки дымовых газов от диоксида серы в виде шлама глиноземного производства. Проведены полупромышленные опыты по очистке дымовых газов малых тепловых станций и бойлерных котельных от диоксида серы с использованием лабораторной установки. Анализом дымовых газов на диоксид серы до и после очистки дымовых газов установлена высокая (более 90 %) эффективность предложенного адсорбента. Выявлена уникальная возможность очистки дымовых газов от оксидов азота тепловых устройств, использующих бурого угольное топливо. Предложена схема последовательной очистки дымовых газов во взвешенном и неподвижном слое адсорбента.

Ключевые слова: диоксид серы, оксиды азота, термодинамика процесса, адсорбция, нефелиновый шлам, бурого угольное топливо, тепловые устройства, газоочистка

The Use of Technogenic Waste to Clean the Flue Gases of Thermal Devices from Harmful Substances

A.M. Pogodaev, **A.F. Shimanskii**, **Yu.I. Storozhev**, **Ya.V. Kazantsev**, **V.S. Zlobin**

Institute of Nonferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University, 660025 Krasnoyarsk, Russia, Polytechnic Institute, Siberian Federal University, 660074 Krasnoyarsk, Russia

The thermodynamics of the process of calcium sulfate decomposition is considered. An adsorbent for cleaning flue gases from sulfur dioxide in the form of sludge from alumina production is proposed. Conducted semi-industrial experiments on cleaning the flue gases of small thermal power plants and boiler houses from sulfur dioxide using a laboratory installation. Established high (more than 90%) the effectiveness of the proposed adsorbent. The unique possibility of flue gas cleaning from nitrogen oxides of thermal devices using lignite fuel is revealed. A scheme of sequential flue gas cleaning in a suspended and fixed bed of the adsorbent is proposed.

Keywords: sulfur dioxide, nitrogen oxides, thermodynamics of the process, adsorption, nepheline sludge, lignite fuel, thermal devices, gas cleaning

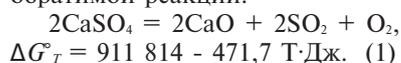
DOI: 10.18412/1816-0395-2019-06-4-7

В дымовых газах тепловых устройств, использующих угольное топливо, а также ряда технологических производств содержится диоксид серы. В большинстве случаев его наличие обусловлено распадом сульфата кальция — компонента минеральной части углей. В зависимости от температуры, химического состава углей и коэффициента избытка воздуха, концентрация диоксида серы в дымовых газах может изменяться в широких пределах. Предельные значения концентраций диоксида серы в дымовых газах котель-

ных установок при существующих режимах сжигания пылеугольного топлива определены термодинамическими расчетами.

Теоретическая часть

При сжигании углей сульфат кальция может распадаться по обратимой реакции:



При стандартных условиях реакция находится в состоянии термодинамического равновесия при температуре 1660 °С ($\Delta G_{1933\text{K}}^\circ = 0$). Из уравнения стандартного химического сродства ($\Delta G_T^\circ =$

$= -RT \ln K$) следует, что константа равновесия реакции (1) K будет равна 1. Выражение константы равновесия реакции имеет вид $K = P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}$. Выполненный расчет показал, что равновесное давление кислорода в реакции (1) будет равно 0,63 атм ($6,3 \cdot 10^4$ Па), а диоксида серы — 1,26 атм ($1,26 \cdot 10^5$ Па).

Температура в топке котла составляет 1100–1200 °С [1]. При 1200 °С значение $\Delta G_{1473\text{K}}^\circ$ реакции (1) равно 217000 Дж. В дымовых газах парциальные давления диоксида серы и кислорода отличаются от стандартных значе-

ний. Например, если концентрация диоксида серы в дымовых газах 200 мг/м^3 , то при плотности дымовых газов $1,2 \text{ кг/м}^3$ парциальное давление диоксида серы $P_{\text{SO}_2} = 0,000166 \text{ атм}$ ($16,6 \text{ Па}$). Для более полного сгорания угля подают избыток воздуха, что необходимо по стехиометрии реакций горения углерода, в результате дымовые газы содержат $\sim 5\%$ свободного кислорода, чему соответствует его парциальное давление $P_{\text{O}_2} = 0,05 \text{ атм}$ ($5 \cdot 10^3 \text{ Па}$).

По уравнению изотермы Ван-Гоффа [2] определим изменение энергии Гиббса реакции (1) в условиях дымовых газов в топке котла при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta G_{1473} = \Delta G_{1473}^\circ + RT \ln P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2} = 217000 + 8,31 \cdot 1473 \ln 0,000166 \cdot 0,05 = -32770 \text{ Дж.} \quad (2)$$

Как показал расчет, изменение энергии Гиббса в реакции (1) при выше указанных парциальных давлениях газов (SO_2 , O_2) имеет отрицательное значение. Это означает, что в обозначенных условиях будет протекать процесс распада сульфата кальция с образованием диоксида серы.

Уравнение изотермы Ван-Гоффа позволяет определить предельную концентрацию диоксида серы в дымовых газах, при которой сульфат кальция не будет распадаться, он будет находиться в состоянии термодинамического равновесия с газовой фазой. Расчеты показали, что для выше указанных параметров ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и $5\% \text{ O}_2$) содержание диоксида серы в дымовых газах при сжигании высокосернистых углей может достичь значения $\sim 700 \text{ мг/м}^3$.

Сжигание углей при более низкой температуре сместит равновесие реакции (1) влево. Так, при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta G_{1373}^\circ = 264170 \text{ Дж}$) и при выше обозначенных парциальных давлениях диоксида серы и кислорода в дымовых газах изменение энергии Гиббса в реакции (1) будет равно $\Delta G_{1373} = 31380 \text{ Дж}$. Это означает, что относительно исходного состояния должен протекать процесс связывания диоксида серы оксидом кальция с образованием сульфата кальция. Выполненный расчет показал, что равновесная концентрация диоксида серы в дымовых газах составит $\sim 40 \text{ мг/м}^3$.

Наименее затратной технологией очистки газовых выбросов является сухая с использованием адсорбентов в виде техногенных отходов различных производств. По данным [3] адсорбционным способом возможно ограничить выброс диоксида серы в пределах $75\text{--}150 \text{ мг/м}^3$.

Введение в топку котла в качестве адсорбента специально активированной летучей золы, т.е. техногенного отхода сжига-

Соединения	SiO ₂	CaO	CaSO ₄	Ca ₃ Al ₂ O ₆	MgO	Прочие
Состав, %	77,9	6,84	4,34	4,54	4,24	6,68

ния бороздинских, березовских и назаровских углей, снижало содержание диоксида серы в дымовых газах от 330 до 250, от 330 до 284 и от 400 до 320 мг/м^3 соответственно, т.е. всего на 24, 15 и 20% [1].

Столь низкие результаты авторами объясняются тем, что вследствие присутствия в золе кремнезема и воздействия высокой температуры оксид кальция частично остекловывается, в результате чего он имеет низкую химическую активность. Однако, как было показано выше, главной причиной, на наш взгляд, является термодинамический запрет на протекание реакции связывания диоксида серы оксидом кальция ниже равновесной концентрации (давления) диоксида серы в реакции (1).

Сжигание углей — динамичный процесс: частица угля в топке котла находится не более 2 с [1]. За это время возможен только процесс распада части сульфата кальция. При этом равновесное давление (концентрация) диоксида серы в газовой фазе не будет достигнуто из-за недостатка времени. Обратный процесс — взаимодействие диоксида серы с оксидом кальция в топке котла и снижение за счет этого давления (концентрации) диоксида серы в газовой фазе практически невозможно.

Снижение концентрации диоксида серы в дымовых газах при более низких температурах происходит за счет уменьшения давления диоксида серы в реакции (1). Выполненный расчет показывает, что давление диоксида серы в реакции (1) $P_{\text{SO}_2(\text{CaSO}_4)}$ при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ равно $3,36 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$ (366 Па), а при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ на

порядок ниже — $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$ (54 Па). Вследствие этого и происходит понижение концентрации диоксида серы в газовой фазе.

Зола уноса всегда будет содержать сульфат кальция и продукт его распада — оксид кальция. Ниже приведены результаты рентгенофазового анализа (РФА) пыли электрофильтров котла тепловой станции КраМЗЭнерго.

Из указанных данных следует, что пыль электрофильтров содержит 4,34% сульфата кальция и 6,84% оксида кальция. Дымовые газы котельной установки при этом содержали 240 мг/м^3 диоксида серы, что находится в пределах выше приведенных расчетных значений концентраций SO_2 .

Достаточно полно связать серу в химическое соединение можно только при низких температурах за пределами топки котла, где можно создать условия для адсорбции оксидов серы на сорбенте. Эти условия можно обеспечить в вихревом газовом потоке совместно с высокодисперсным сорбентом и далее в слое сорбента, находящегося на поверхности ткани рукавного фильтра [1, 4]. Образование химического соединения, даже на поверхности частиц сорбента, требует времени, так как реакции типа (3) (см. ниже) протекают через кристаллохимические превращения (изменение типа и параметров кристаллической решетки твердого вещества).

По доступности для связывания серы в прочное соединение альтернативы для оксида кальция практически нет. Ранее [5] было установлено, что в техногенном отходе спекания и гидролиза нефелиновой руды оксид кальция работает как адсорбент и как компонент химических реакций, даже если он входит в состав химического соединения. При спекании нефелиновой руды ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) с известняком образуется клинкер (спек), состоящий из водно-растворимого алюмината натрия (NaAlO_2) и нерастворимых силикатов. После перевода в раствор алю-



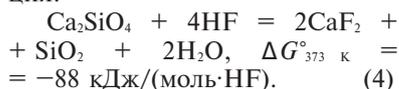
Установка для исследования адсорбции вредных веществ из дымовых газов

Installation for the study of the adsorption of harmful substances from flue gases

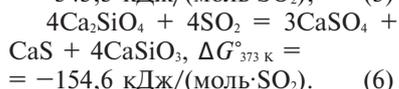
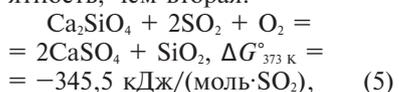
мината натрия остается высокопористый материал, содержащий от 75 до 85 % двухкальциевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и от 1 до 4 % оксидов натрия, калия, магния и железа, входящих в состав двойных и тройных химических соединений [6]. Этот материал называют нефелиновым (белитовым) шламом (НШ), он направляется на шламовые поля.

Адсорбционные способности НШ были открыты и испытаны в лабораторных условиях на Красноярском алюминиевом заводе при очистке анодных газов от фтористого водорода и диоксида серы. Испытаниями было установлено, что концентрация в анодных газах, проходящих через патрон, содержащий НШ, существенно снизилась. Эффективность очистки составила 95–99 %. Высокие адсорбционные свойства НШ объясняются тем, что он благодаря своей высокоразвитой поверхности способен адсорбировать вредные газы, которые за-

с образованием фторида кальция:



Диоксид серы может реагировать с двухкальциевым силикатом по двум реакциям, первая из которых имеет большую вероятность, чем вторая:



Установлено, что НШ проявил свойства катализатора окисления монооксида углерода до диоксида углерода, содержание которого в анодных газах снизилось от 5960 до 46 мг/м³.

Экспериментальная часть

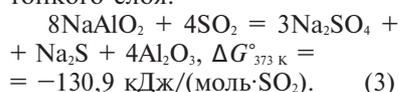
Авторами проведены производственные испытания НШ по очистке дымовых газов котельных установок от оксидов серы на тепловой станции КраМЗЭнерго

Результаты очистки нефелиновым шламом дымовых газов водогрейного котла

Results of cleaning the flue gases of the hot water boiler with help of the nepheline sludge

Газы	CO ₂ , %	CO	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂
		мг/м ³				
Исходные	5,5	396	124	2,5	192	6
Очищенные	0	2	1,5	0	2	0,5

тем вступают в реакции с компонентами, входящими в его состав. РФА установлено, что первым в реакцию с диоксидом серы вступает не отмытый алюминат натрия, который после сушки НШ находится на поверхности силикатов в виде тонкого слоя:



РФА было также установлено, что фтористый водород реагирует с силикатом кальция

при пылевом сжигании Ирша-Бородинских углей с содержанием серы ~0,8 %. Для этого был изготовлен патрон диаметром 70 мм и высотой 100 мм. Патрон содержал 200 г НШ фракции 0,25–1,00 мм. Толщина слоя НШ в патроне составляла ~30 мм. Дымовые газы пропускали через патрон со скоростью 7–8 л в минуту в течение 14 ч. Всего было пропущено 6200 л дымовых газов. Дымовые газы анализировали на входе и выходе из патрона. При

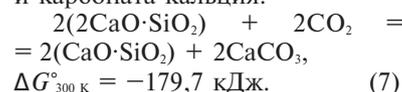
входе в патрон дымовые газы содержали от 180 до 270 мг/м³ диоксида серы. За все время испытаний наблюдалось 100 %-ное улавливание диоксида серы. Производственные испытания показали высокую эффективность НШ как сорбента для улавливания диоксида серы из дымовых газов в неподвижном слое.

Авторами была создана установка (см. рисунок) для исследования адсорбции вредных веществ из дымовых газов сорбентами во взвешенном и неподвижном состоянии. Установка состоит из барабана диаметром 110 мм, в котором установлено пять полочек, электродвигателя, привода и фильтрующего материала (лавсан). В барабан помещен измельченный в пыль НШ (300 г). Барабан вращался со скоростью один оборот за 4,6 с, что обеспечивало ссыпание НШ с полочек каждые ~0,9 с. Дымовые газы проходили через барабан со скоростью 8–9 л/мин и двигались перпендикулярно относительно падающего с полочек порошка НШ. Далее газы проходили через пятимиллиметровый слой НШ (110 г), расположенный между фильтрующим материалом в торце барабана. Такое размещение сорбента обеспечивало хороший и длительный его контакт с вредными газами одновременно в условиях взвешенного и неподвижного слоя.

Опыты по очистке дымовых газов проведены на водогрейном котле котельной КрасТЭК со слоевым сжиганием бурого угля с содержанием серы 0,28 %. Усредненные результаты опытов представлены в таблице.

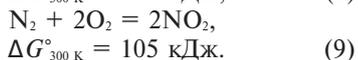
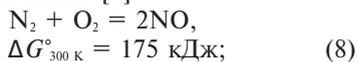
Как следует из данных таблицы, концентрация монооксида углерода в очищенных газах снизилась с 396 до 2 мг/м³. Это означает, что, как и в ранее выполненной работе [5], НШ проявил свойства катализатора окисления монооксида углерода до диоксида углерода.

Очищенные дымовые газы практически не содержали диоксида углерода. Он, видимо, вступил в реакцию с двухкальциевым силикатом с образованием моносилката кальция (волластонита) и карбоната кальция:



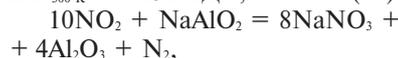
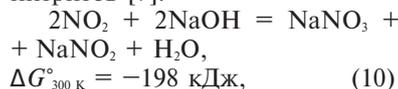
Ранее РФА лежалого НШ было установлено, что реакция (7) протекает и на шламовых полях с участием диоксида углерода, содержавшегося в атмосфере воздуха с образованием названных химических соединений [6].

Кислород с азотом образует ряд оксидов. При обычных условиях все они метастабильны и находятся в "замороженном" состоянии [7]:



При сжигании углей образуются NO , NO_2 и NO_x . Монооксид азота легко окисляется до диоксида.

При контакте дымовых газов с НШ неотмытая щелочь и алюминат натрия могут поглощать NO_2 с образованием нитратов и нитритов [7]:

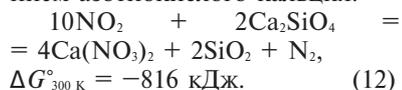


Литература

1. **Пронин М.С.** Совершенствование технологии пилеугольного сжигания канско-ачинских углей с учетом особенностей поведения их органической и минеральной массы. Красноярск, ИПЦ, КГТУ, 2004. 224 с.
2. **Погодаев А.М., Погодаева И.А.** Теории металлургических процессов (Сборник задач). Красноярск, СФУ. 2007. 68 с.
3. **Ежова Н.Н., Власов А.С., Делицын Л.М.** Современные методы очистки дымовых газов. Экология промышленного производства. 2006. Т. 2. № 56. С. 50–57.
4. **Куликов Б.П., Сторожев Ю.И.** Пылегазовые выбросы алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами. Красноярск, СФУ, 2012. 268 с.
5. **Погодаев А.М., Белянин А.В.** Адсорбционные и каталитические способности нефелинового шлама. Цветные металлы. 2015. № 12. С. 53–55.
6. **Логинава И.В., Корчилов А.В., Пенюгалова Н.П.** Технология производства глинозема. М., Флинт, 2017. 335 с.
7. **Эткинс П., де Паула Дж.** Физическая химия. М., Мир, 2017. 494 с.
8. **Ветошкин А.Г.** Процессы и аппараты газоочистки. Пенза, ПГУ, 2006. 201 с.

$$\Delta G_{300\text{ K}}^\circ = -1037 \text{ кДж}. \quad (11)$$

Двуокись азота может также вступать в реакцию с двухкальциевым силикатом с образованием азотнокислого кальция:



Концентрация оксидов азота в очищенных дымовых газах снизилась от 124 (NO) и 192 (NO_x) до 1,5 и 2 мг/м^3 соответственно. Эффективность очистки дымовых газов от оксидов азота составила более 98 %, что подтверждается данными работы [8]. Это является следствием того, что измельченный в пыль НШ обладает свойством катализатора и сам содержит компоненты, способные вступать в реакции с оксидами азота.

Исходная концентрация диоксида серы в дымовых газах была невысокой (6 мг/м^3), но и она в результате адсорбции и протекания реакции (6) была снижена до 0,5 мг/м^3 , что свидетельствует о высокой способности НШ очи-

щать дымовые газы от диоксида серы.

Рекомендации

Таким образом, учитывая положительные результаты исследований по адсорбированию вредных составляющих дымовых газов, целесообразно проведение полномасштабных производственных экспериментов очистки дымовых газов шламом глиноземного производства с целью достижения приемлемых экологических показателей процесса путем создания, например, взвешенного слоя в реакторе и одновременно неподвижного слоя адсорбента на поверхности рукавного фильтра.

Внедрение рассматриваемого технического решения на тепловых устройствах окажет позитивное влияние на экологическую ситуацию в городской среде, т.е. на уменьшение выбросов SO_2 , NO_x , CO , смолистых и бенз(а)пирена, и будет особенно востребованным в условиях мониторинга выбросов из дымовых труб.

References

1. **Pronin M.S.** Sovershenstvovanie tekhnologii pyleugol'nogo szhiganiya kansko-achinskikh uglei s uchetom osobennosti povedeniya ikh organicheskoi i mineral'noi massy. Krasnoyarsk, IPTs, KGTU, 2004. 224 s.
2. **Pogodaev A.M., Pogodaeva I.A.** Teorii metallurgicheskikh protsessov (Sbornik zadach). Krasnoyarsk, SFU. 2007. 68 s.
3. **Ezhova N.N., Vlasov A.S., Delitsyn L.M.** Sovremennye metody ochistki dymovykh gazov. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2006. T. 2. № 56. S. 50–57.
4. **Kulikov B.P., Storozhev Yu.I.** Pylegazovye vybrosy alyuminievyykh elektrolizerov s samoobzhigayushchimisya anodami. Krasnoyarsk, SFU, 2012. 268 s.
5. **Pogodaev A.M., Belyanin A.V.** Adsorbtsionnye i kataliticheskie sposobnosti nefelinovogo shlama. Tsvetnye metally. 2015. № 12. S. 53–55.
6. **Loginova I.V., Korchilov A.V., Penyugalova N.P.** Tekhnologiya proizvodstva glinozema. M., Flint, 2017. 335 s.
7. **Etkins P., de Paula Dzh.** Fizicheskaya khimiya. M., Mir, 2017. 494 s.
8. **Vetoshkin A.G.** Protsessy i apparaty gazoochistki. Penza, PGU, 2006. 201 s.

А.М. Погодаев – канд. хим. наук, доцент, Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, 660025 Россия, г. Красноярск, пр. им. газеты "Красноярский рабочий" 95, e-mail: pogoda-36-40@yandex.ru • А.Ф. Шиманский – д-р хим. наук, зав. кафедрой, e-mail: shimanaf@mail.ru • Ю.И. Сторожев – канд. техн. наук, доцент, Политехнический институт Сибирского федерального университета, 660074 Россия, г. Красноярск, ул. Киренского 26а, e-mail: albin1941@mail.ru • Я.В. Казанцев – аспирант, Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, 660025 Россия, г. Красноярск, пр. им. газеты "Красноярский рабочий" 95, e-mail: yakazanchev@yandex.ru • В.С. Злобин – канд. техн. наук, доцент

A.M. Pogodaev – Cand. Sci (Chem.), Associate Professor, Institute of Nonferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University, 660025 Russia, Krasnoyarsk, pr. Krasnoyarsky rabochy newspaper 95, e-mail: pogoda-36-40@yandex.ru • A.F. Shimanskiy – Cand. Sci (Chem.), Head of Department, e-mail: shimanaf@mail.ru • Yu.I. Storozhev – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Polytechnic Institute, Siberian Federal University, 660074 Russia, Krasnoyarsk, Kirenskogo Str. 26a, e-mail: albin1941@mail.ru • Ya.V. Kazantsev – Post-graduate Student, Institute of Nonferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University, 660025 Russia, Krasnoyarsk, pr. Krasnoyarsky rabochy newspaper 95, e-mail: yakazanchev@yandex.ru • V.S. Zlobin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor